

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-279014

(43)Date of publication of application : 10.10.2001

(51)Int.Cl.

C08J 9/14  
C08K 3/24  
C08L 25/04  
H01B 3/00  
H01B 3/44

(21)Application number : 2000-098658

(71)Applicant : ACHILLES CORP

(22)Date of filing : 31.03.2000

(72)Inventor : NAKAYAMA NAOKI

## (54) DIELECTRIC EXPANSION-MOLDED PRODUCT HAVING IMPROVED DIMENSIONAL STABILITY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a lightweight composite dielectric foam having dimensional stability as a dielectric material for an antenna, a laser reflector, etc., and having a small change of dielectric constant accompanied with a temperature change.

**SOLUTION:** This dielectric expansion-molded product is obtained by substantially uniformly dispersing a dielectric ceramic into a foam composed of a styrenic base material preferably in an amount of 5-50 wt.% based on the total amount with the base resin, is characterized by having 1.0-2.0 dielectric constant,  $\leq 0.005$  dielectric loss tangent and 0.3-0.04 g/cm<sup>3</sup> bulk specific gravity, including a residual foaming agent therein in an amount of  $\leq 3$  wt.% and having -0.5 to 0% rate of dimensional change as compared with the previous state when left in an oven at 50° C for 100 days and has dimensional stability. The styrenic base resin preferably contains a polyolefin resin having a low molecular weight in an amount of 0.1-10 pts.wt. based on the total amount thereof.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-279014

(P 2 0 0 1 - 2 7 9 0 1 4 A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08J 9/14	CET	C08J 9/14	CET 4F074
C08K 3/24		C08K 3/24	4J002
C08L 25/04		C08L 25/04	5G303
H01B 3/00		H01B 3/00	A 5G305
3/44		3/44	K

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全13頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-98658 (P 2000-98658)

(22) 出願日 平成12年 3 月 31 日 (2000. 3. 31)

(71) 出願人 000000077

アキレス株式会社

東京都新宿区大京町22番地の 5

(72) 発明者 中山 直樹

栃木県足利市五十部町878- 8

(74) 代理人 100068618

弁理士 尊 経夫 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された寸法安定性を有する誘電発泡成形品

(57) 【要約】

【課題】 アンテナ、レーザー反射器等用の誘電体材料として寸法安定性をもち、温度変化による比誘電率の変化の小さい、軽量な、複合誘電発泡体を提供する。

【解決手段】 スチレン系基材樹脂よりなる発泡体に誘電体セラミックスが好ましくは該基材樹脂との合計量に基づき5〜50重量%の量で、実質的に均一に分散されている誘電発泡成形品であって、該発泡成形品の比誘電率は1.0〜2.0であり、誘電正接は0.005以下であり、嵩比重は0.3〜0.04g/cm<sup>3</sup>であり、該発泡成形品に残存している発泡剤の量が3重量%以下で、かつ該発泡成形品を50℃のオープン中に100日間放置したときの該発泡成形品の寸法変化率は、放置前と比較して-0.5%〜0%であることを特徴とする寸法安定性を有する誘電発泡成形品。上記スチレン系基材樹脂は、低分子量のポリオレフィン樹脂を該基材樹脂の総量に基づいて0.1〜10重量部含むものが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系基材樹脂よりなる発泡体に誘電体セラミックスが実質的に均一に分散されている誘電発泡成形品であって、該発泡成形品の比誘電率は1.0乃至2.0の範囲の値を有し、誘電正接は0.005以下の値を示し、そして嵩比重は0.3乃至0.04g/cm<sup>3</sup>の値であり、さらに該発泡成形品に残存している発泡剤の量が3重量%以下であり、かつ、該発泡成形品を50℃のオープン中に100日間放置したときの該発泡成形品の寸法変化率は、放置前と比較して-0.5%乃至0%であることを特徴とする寸法安定性を有する誘電発泡成形品。

【請求項2】 低分子量のポリオレフィン樹脂を前記スチレン系基材樹脂の総量に基づいて0.1乃至10重量部含むことを特徴とする請求項1記載の誘電発泡成形品。

【請求項3】 前記低分子量のポリオレフィン樹脂は、重量平均分子量500乃至10000の低分子量ポリエチレンであり、融点が100乃至130℃であることを特徴とする請求項2記載の誘電発泡成形品。

【請求項4】 発泡体中に分散された前記誘電体セラミックスは主に粉末状またはウィスカー状のものより成り、かつ、該誘電体セラミックスの含有量は前記スチレン系基材樹脂および該誘電体セラミックスの合計量に基づいて5乃至50重量%であることを特徴とする請求項1記載の誘電発泡成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発泡誘電材料からなる改良された寸法安定性を有する誘電発泡成形品に関する。また、本発明は誘電体として使用できる発泡成形品、特にルーネベルクレンズの原理を利用した球状型誘電体レンズを構成する各層の誘電材料に使用することができる優れた寸法安定性をもつ発泡成形品を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ルーネベルクレンズの原理を利用した球状型誘電体レンズは、古くから知られており、その特性からレーダー電波反射器、アンテナ等に利用されている。特公昭43-27061号公報には、この種の誘電体の構造体に関する開示がある。この公報において、球状型誘電体レンズの理想的な形は、球体の中心部の比誘電率が2.0と言われており、それより外側に向かうにつれて比誘電率が低下していき、最外層の表皮部では1.0になる様に連続的に比誘電率が変化する球体であることが教示されている。しかし、実際にこの様に連続的に比誘電率が変化する球体を作製することは、製造上の困難と多大な費用を伴うため、通常は、比誘電率の異なる複数(5乃至15層)の球状の誘電体を同心の中心部から外側に向かって層状に積み重ねた構造を球状型誘

電体レンズとしている。すなわち、最外層の比誘電率を1.0近くにし、その後、内層に向かうに従って比誘電率を高くしていき、中心部のコア層は2.0近くの比誘電率とする構造をもつ球体として製造されている。球状型誘電体レンズのための誘電材料として比誘電率の値は重要であるがさらにその性能を左右する大事な特性として、誘電正接(tanδ)の数値がある。これは、誘電損失を表す指標になるが、比誘電率が所望する1.0乃至2.0の範囲に入っていたとしても、この誘電正接が大きいと該材料における比誘電率の損失(ロス)が大きく発生してしまう為、レーダー反射器またはアンテナとしての性能が十分に発揮できなくなる。従って、この誘電正接(tanδ)の値は、0.005以下にする必要がある。加えて、これらの誘電材料からなる多層の成形体の容積が大きくなると運搬や、さらにこれを設置するのにも、多大な労力と費用がかかるため、該誘電材料は軽量であること、即ち比重が小さいことが望ましい。

【0003】ところで、誘電体材料として、ポリスチレンが低い誘電正接を有する誘電体材料であることは知られている。ポリスチレンは、未発泡の状態で60Hzで測定した比誘電率が2.5前後でありまた誘電正接は0.0002前後と低い値を保持している。したがってこのポリスチレンを適宜発泡することにより、その嵩比重差に従って、2.5前後以下の比誘電率を有する発泡体を調製することは可能である。しかし、比誘電率1.0乃至2.0を達成しようとした場合、特に比誘電率1.5以上の部分を得るには、嵩比重を0.4前後以上にしなければならず、軽量でなくなってしまう。このためポリスチレンの誘電特性を利用しつつ軽量化を図るために他の誘電特性を有する材料を混合する必要がある。

【0004】そこで、誘電体材料としてのポリスチレンの性質を利用して、改良した誘電材料を提供するべく、従来技術において幾つかの提案や試みがなされてきた。それらは例えば以下に示すものである：

1) 特公昭56-38003号公報においてはプラスチック誘電体に平均粒径0.1mmないし1.0mm程度のアルミニウム金属粒を入れてなる複合誘電体材料が開示されている。この公報の実施例においてはプラスチック誘電材料として、比重0.117g/cm<sup>3</sup>の発泡ポリスチロールを用い、これに直径約0.5乃至1.0mmの高純度アルミニウム粒子を適量混合した後、酢酸ビニルポリマーをバインダーとしてこれらを成形体に行っている。しかしこの場合、比重の軽い発泡ポリスチロールと比重の重いアルミニウム粒子とを均一に混合することは極めて難しく、成形体とした時に成形体の内部において、比重のバラツキ、アルミニウムの濃度バラツキが生じてしまう。また、酢酸ビニルポリマーをバインダーとしているが、この量が少ないと、接着が不十分となり成形体は極めて脆い物となるし、また多いと、成形体とした場合の比誘電率を上げる作用が減少することから、そのバイ

ンダーの配合量の調節が難しい。また、この実施例から、比誘電率が2を得る為の比重としては、 $0.3\text{g/cm}^3$ 以上が必要となっている。

2) 特公昭60-52528号公報では発泡プラスチック粒またはガラスバルーン、シラスバルーンなどの無機質中空体粒とこれらの表面を金属の薄膜で覆った金属被膜粒とを所望の比誘電率が得られるように適切な混合比で混合してなる混合誘電体材料が開示されている。この公報における実施例では、20乃至30倍に発泡したプラスチック粒子に、発泡プラスチック粒子の表面を蒸着などの方法で銅、アルミニウムなどの金属の薄膜で覆った金属被膜粒子を適宜混合し、熱発泡して成形する方法である。この文献では上記1)の特公昭56-38003号公報に見られる比重の異なる誘導体を混合することによって生じる不均一な混合および比誘電率を上げることによって比重も大きくなる問題を解決しているが、新たな問題が生じている。すなわち、熱成形とは、水蒸気等による熱で型内にある樹脂粒子を相互に熱融着することであるが、表面を金属の薄膜で覆われた金属被膜粒子には、もちろん熱融着性はなく、成形することはできない。従って、比誘電率を上げるために金属被膜粒子の混合割合を増やしていくと、成形体の融着性は急激に低下し強度物性の弱い実用に耐えられない物になってしまうのである。さらに、発泡プラスチック粒子の表面を金属で蒸着する場合には、多大な労力と費用がかかり現実的ではない。

3) 特公昭61-21147号公報においては発泡性樹脂と親和性がありかつ界面活性剤を含有する樹脂で金属箔の片面ないし両面を被覆した金属箔フレークを発泡性樹脂に混合してなる誘電体材料が開示されている。そして、具体的な記載において、ある条件のもとで表面処理した金属箔フレークを発泡ポリスチレンと押出機内部で混練りし、ストランドとした後裁断してペレットとしている。この方法によれば、複合材料を均質に混合できないこと、比誘電率を上げると比重が大きくなることおよび成形時に金属離脱が生ずるといった先の2つの公報に示された誘電体材料の欠点は解消するが、金属箔フレークを使用している為、誘電正接が高くなる。また、この文献において得られた発泡性誘電体の性能として、実施例の中に発泡体の比誘電率と比重の関係が開示されているが、いずれの発泡体の比重も0.3以上であり、全て高密度であることが分かる。従って、従来技術では実用的に十分な性能を持った誘電体材料を得ることができなかった。

【0005】さらに、レーダー電波反射器、アンテナとして利用されるルーネベルグレンズの原理を利用した球状誘電体レンズは、その多くが屋外で長期に渡り使用されることを想定しなければならない。従って使用期間中における季節による温度変化の中で、これらの使用条件を考慮した温度範囲において、比誘電率の変化が小さく

なければ、安定した性能を保持することができない。このためこれらを構成する誘電体は長期に渡る寸法安定性能が要求される。また、球状型誘電体レンズを構成する比誘電率の異なる、5ないし15層の各誘電体層の間は、十分良く密着されていなければならない。なぜならば、各層の間に隙間(空気層)が生じると、各層と層の間に比誘電率が1.0である空気の層が入り込むこととなり、ルーネベルグレンズ自体の性能が失われてしまうからである。従って、このような球状型誘電体レンズにとって各層ごとの寸法精度ならびに寸法安定性は非常に重要であり、特に長期間に渡って一定の寸法が安定して保持できなくてはならない。

【0006】また、スチレン系樹脂発泡成形品の寸法安定性に関しても、従来、幾つかの提案や試みがなされてきた。例えば以下に示すようなものである。

4) 特公昭61-11183号公報は、発泡ポリスチレン成形品を常圧または減圧下で数時間以上加熱して、前記成形品中の発泡剤ガス圧を大気圧と平衡させることにより、前記成形品の寸法を強制的に所望の寸法の近傍まで収縮せしめることを特徴とする発泡ポリスチレンの寸法安定化方法を開示する。この公報の記載内容に従えば、得られた成形品を成形後45~70℃の大気中で2~24時間放置するか、または減圧下、室温~65℃で2~24時間放置する処理が必要となる。しかし、この方法を実際に生産工場で使用する場合を想定すると、これらの乾燥を行うには、新たに乾燥設備を作り、その中に成形品を逐次入れていかなければならないので作業が煩雑である。さらに、発泡ポリスチレンの発泡剤としては、通常、ブタン、ペンタン等の可燃性のガスが使用されるが、この加熱乾燥中にこれらの発泡ガスが逃げるため、この乾燥設備には高度の防爆性が要求される。従って、乾燥設備の導入には莫大な設備費がかかり、現実的ではない。

5) また、特開昭61-207448号公報には芳香族ビニル系単量体とこれと共重合可能な多官能性単量体とで構成され、かつゲル含有率が30重量%以上である共重合体の発泡成形品(発泡倍率3~15倍)が開示されている。この公報では、寸法安定性能の評価として、成形後7日目の寸法変化率と、成形後90日目の成形品の変化率を求め、経時による寸法変化率をこの両者の差で表している。従って、経時変化の観測期間としては90-7=83日間であり、室温(19~20℃)におけるこの期間における寸法変化データを取っているに過ぎない。しかし、通常球状誘電体レンズとして発泡成形品が使用される場合、その使用期間は1年以上の長い期間であって、該発泡成形品の長期に渡る経時寸法安定性の評価が特に重要であるが、この公報には上記期間よりも長期に渡る評価データは与えられていない。

6) 特公平4-38222号公報は、易揮発性発泡剤を含有したポリエチレン-スチレン共重合樹脂を加熱して

予備発泡した発泡粒子を、室温で2～14日放置した後、型内に充填し、加熱成形して発泡成形品を得て、40～60℃の温度下で4時間以上、好ましくは8時間以上該発泡成形品を熟成する製造方法を開示する。この公報では、ポリエチレン-スチレン共重合樹脂を使用しているため、発泡成形品内に残存している発泡剤や溶剤が容易に逸散し、発泡成形品の寸法が安定するとしている。しかし、この公報においては、予備発泡粒子を2～14日(実施例では1週間)放置する方法が取られ、さらにまた、成形品を乾燥室中で熟成する必要がある。通常、予備発泡粒子の熟成期間は8時間乃至1日程度であるが、このように予備発泡後1週間(実施例)も放置しておくことは、専用のホッパー(予備発泡粒子を入れておく通気性のある袋)内において予備発泡粒子を1週間もの間そのまま保存することになり、その間は該ホッパーは使用できないので、生産上極めて効率が悪い。加えてまた、成形品を乾燥するには、上記特公昭61-11183号公報の場合と同様に特殊な設備を必要とする問題が生じる。さらに、この特公平4-38222号公報に記載される寸法安定性の評価においては、室温における6か月経時のデータを示しているが、この間の寸法変化率は、0.5乃至1.2%(実施例)と比較的大きく、球状型誘電体レンズのように精緻な寸法安定性が要求される分野には適していない。従って、誘電体材料として所望の性質をもつと同時に、寸法安定性能の優れた誘電体材料は未だなお、得られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、上記従来技術に示されるような誘電材料では得ることのできなかった、高い比誘電率、低い誘電正接をもち、軽量で、かつ長期に渡って寸法安定性を有する発泡成形品を得るところにある。本発明者は誘電体材料として、ポリスチレンが優れた比誘電率および極めて低い誘電正接を有すること、ならびにその発泡性能に着目し、引き続き、その特性を利用してすぐれた誘電体材料を得るべく検討した。即ち、本発明の課題はスチレン系樹脂を基材とする発泡体よりなり、

1) 長期に渡ってきわめて高い寸法安定性を有する；  
2) 温度変化に対して比誘電率の変化量が小さい；  
3) 比誘電率が1.0乃至2.0の範囲内において、誘電正接が0.005以下である；ならびに、  
4) 軽量である；という条件を満たすところの、ルーネベルクレンズの原理を利用した球状型誘電体レンズのような用途に適当な誘電体材料を得ることである。

【0008】本発明者は、まず、上記課題である誘電体材料として、軽量で、かつ比誘電率が1.0乃至2.0の範囲内において、誘電正接が0.005以下であるスチレン系樹脂発泡体について検討した。ここで単に誘電材料としてのポリスチレンの比誘電率を高くする場合に、上述した引用文献のように高分子材料に金属粉、金

風箔(アルミフレーク)等を使用することにおいても可能であるが、この場合は誘電正接の値も高くなってしまっているので、好ましくない。加えてまた、金属を使用する場合には温度変化に対する比誘電率の変化量が大きいので適したものとはいえない。そこで、本発明者は特有の誘電特質を有し、スチレン系発泡体に混合することによって比誘電率を高くする作用がある、誘電体セラミックスを選択することとした。その結果、本発明の誘電発泡成形品に使用する場合、誘電体セラミックスの混合によって、上記課題に示した高い比誘電率、低い誘電正接および軽量化の条件を満足させることができることがわかった。

【0009】一方、寸法安定性の面では、ポリスチレン系樹脂を発泡して得られた成形品は、通常室温での放置において1年間で-0.6乃至-0.8%の収縮をする。これに関し、スチレン系樹脂発泡体の成形品では、その成形品中に含まれている発泡剤及び発泡助剤の量が少ない場合に、その寸法変化率が小さいことが、漠然と知られているが、具体的にどの程度の量において、寸法変化率がどの程度小さくなるかは不明であった。また、経時の寸法変化の程度を評価するには、長期に渡るテストが必要であるが、従来は長くて半年乃至1年間の範囲でのみ、テストが行われており、それ以上長期に渡るデータはない。このため、実際に発泡体を長期間(1年以上)使用する場合には、その寸法の実質変化しないことを保証することはできなかった。そこで本発明者は、鋭意研究し、1) スチレン系樹脂粒子よりなり、かつ上記誘電体セラミックスが配合された発泡成形品の寸法変化率と、その成形品に残存している発泡剤量及び発泡助剤量との相関を明らかにし、これにより改良された寸法安定性を有する誘電発泡成形品を得ることができるとを見出し、さらに

2) 長期に渡る経時寸法変化を簡便的に測定する方法をも検討し、その方法に基づいて上記発泡成形品の経時寸法変化の範囲を限定することにより、従来にない長期に渡って高い寸法安定性を保持する誘電発泡成形品が得られることを見出した。すなわち、本発明者が判明したところの、発泡性スチレン系樹脂粒子から得られる誘電発泡成形品の寸法変化率と、その成形品に残存している発泡剤及び発泡助剤の量との密接な関係は、次のとおりである。嵩比重0.3乃至0.04g/cm<sup>3</sup>のスチレン系樹脂発泡成形品において、発泡成形品に残存している発泡剤(または、発泡剤および発泡助剤)の量が3重量%を越えている場合には、その成形品の放置前と比較して寸法変化率(寸法収縮の程度)は、室温でも1年間で-0.6乃至-0.8%と高い値を示すのに対して、同発泡剤量が3重量%以下の場合には、-0.3%乃至0%の低い寸法変化率とすることが可能である。また、本発明者は、スチレン系樹脂発泡成形品の経時変化の促進試験により、誘電発泡成形品を50℃のオープン中に約

1ヶ月の間放置した場合における誘電発泡成形品の寸法変化率の値は、同じ誘電発泡成形品を室温で1年間放置した場合における発泡成形品の寸法変化率の値と実質的に一致しないし相当するものであることを見出し（後述の試験例参照）、よって室温で3年間放置した場合における誘電発泡成形品の経時的寸法変化の程度は、該誘電発泡成形品を50℃のオープン中で100日間放置した場合における寸法変化率の実測値を以て置き換えて評価することができるとの結論を得た。従って、本発明において目的とする発泡成形品を得るには、発泡剤の含有量の低減等により50℃のオープン中で100日間放置したときの寸法変化率が放置前と比較して-0.5%乃至0%となるような寸法安定性を有するものであればよい。この促進試験に従うと、成形品中の発泡剤量が3重量%を越えている場合には、-1.2%以上の収縮がみられたのに対し3重量%以下では-0.4%以下の僅かな収縮がみられたにすぎなかった。以上の検討に基づいて、本発明者は、スチレン系樹脂をベースとした基材樹脂よりなる寸法安定性な誘電発泡成形品を得るため、発泡剤量のある特定の範囲に調節し、また基材樹脂に混合する高誘電体材料としてセラミックスを選択して、特定の割合で上記樹脂と混合して複合材料を作製することにより、球状型誘電体レンズの用途に適した新規な誘電発泡成形品を発明するに至ったのである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】従って本発明は、スチレン系基材樹脂よりなる発泡体に誘電体セラミックスが実質的に均一に分散されている誘電発泡成形品であって、該発泡成形品の比誘電率は1.0乃至2.0の範囲の値を有し、誘電正接は0.005以下の値を示し、そして嵩比重は0.3乃至0.04g/cm<sup>3</sup>の値であり、さらに該発泡成形品に残存している発泡剤（または発泡剤および発泡助剤）の量が3重量%以下であり、かつ、該発泡成形品を50℃のオープン中に100日間放置したときの該発泡成形品の寸法変化率は、放置前と比較して-0.5%乃至0%であることを特徴とする寸法安定性を有する誘電発泡成形品に関する。ここで好ましい前記発泡剤はペンタンまたはブタンである。さらに本発明は好ましくは、低分子量のポリオレフィン樹脂を前記スチレン系基材樹脂の総量に基づいて0.1乃至10重量部含むことを特徴とする前記誘電発泡成形品である。前記低分子量のポリオレフィン樹脂は、重量平均分子量500乃至10000の低分子量ポリエチレンであって、融点が100乃至130℃であることが好ましい。また上記発泡体に分散された前記誘電体セラミックスは好ましくは主に粉末状またはウイスキー状のものより成り、かつ、該誘電体セラミックスの含有量は前記スチレン系基材樹脂および該誘電体セラミックスの合計量に基づいて5乃至50重量%である。なお本明細書では、スチレン系樹脂、ならびにスチレン系樹脂ブレンドまたは共重合

体の如き、主要な樹脂成分（基材樹脂）のみならず、それと発泡剤以外の他の各種添加剤、改質剤並びに助剤をその成分として必要に応じて含むものを「スチレン系基材樹脂」と記載する。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の誘電発泡成形品に使用する誘電体セラミックスとしては、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛等があり、これらを単独でまたは適宜混合して用いることができる。これらのセラミックスは粉末状またはウイスキー状で添加される。通常セラミックス粉末は分散性および造粒の際の取扱い易さを考慮して平均粒径10μm以下のものを使用するのが好ましい。またウイスキーでは繊維径0.1~10μm、および長さ1~100μm程度の範囲のものが使用できる。この誘電体セラミックスは、誘電発泡成形品中におけるスチレン系基材樹脂と誘電体セラミックスの合計量に基いて5乃至50重量%、好ましくは20乃至40重量%であることが望ましい。セラミックスが誘電発泡成形品中におけるスチレン系基材樹脂と誘電体セラミックスの合計量に基いて50重量%を越えて添加されると、発泡が困難となるため、得られた発泡体は所望する密度が得られない他、該発泡体の物性も脆いものとなるので使用に耐えられない。また反対に、セラミックスへの添加が5重量%以下では、発泡体に対する比誘電率の向上効果がありなく、従ってその嵩比重を小さくすることができない。従って、本発明の好ましい態様は上記発泡体に分散された前記誘電体セラミックスは好ましくは主に粉末状またはウイスキー状のものより成り、かつ、該誘電体セラミックスの含有量は前記スチレン系基材樹脂および該誘電体セラミックスの合計量に基づいて5乃至50重量%である上記誘電発泡成形品である。

【0012】本発明で使用する（揮発性）発泡剤としては、例えばプロパン、ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、または、塩化メチル、フロン等のハロゲン化炭化水素が利用される。これら揮発性発泡剤は、単独で使用してもよく、また二種以上の組合せで使用してもよい。しかしながら、環境破壊の要因となりにくい脂肪族炭化水素が好ましく用いられる。また、発泡成形品とした場合の発泡剤残留量が少ないといった点から、ブタンまたはペンタンがより好ましく用いられ、中でもペンタンが最も好ましく用いられる。なお、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘブタン、およびこれらの異性体等の脂肪族炭化水素を単独または混合使用する場合には、トルエン、キシレンあるいはエチルベンゼン等の芳香族炭化水素や、酢酸ブチル等のエステル類等、公知慣用の溶剤を発泡助剤として少量併用することもできる。本発明の寸法安定性を有する誘電発泡成形品の原料であるスチレン系基材樹脂において添加される、発泡剤及び発泡助剤の合計量（以下、

発泡剤量と略記することもある)は、該誘電発泡成形品に残存している発泡剤の量を3重量%以下とするため、従来の一般的な発泡成形品の基材樹脂に添加される量よりもより少ない量であることが望ましい。従って、その量は、スチレン系基材樹脂粒子の重量に対して、通常1乃至6重量部の範囲となるであろう。より少量が好適である観点より、発泡剤量は好ましくは、1乃至4.5重量部、さらに好ましくは1乃至3.5重量部程度である。発泡性スチレン系樹脂粒子の予備発泡後の熟成時間を通常の範囲(8時間乃至1日)に設定するときであって、一般的な発泡性スチレン系樹脂粒子を使用する場合において、発泡成形品中の、発泡剤の量または発泡剤及び発泡助剤の総量を3重量%以下に抑えるためには、加える発泡剤量は一般に該発泡性スチレン系樹脂粒子の重量に対して3.5重量%以下に設定することが通常必要とされる。しかし、3.5重量%以下の発泡剤量を使用するときは、比較的高い発泡倍率にて目的とする嵩比重0.3乃至0.04 g/cm<sup>3</sup>の発泡成形品を得る場合には、その発泡時間が非常に長くなり実際的ではない。そこで、試みに、基材となるスチレン系樹脂に低分子量のポリオレフィン樹脂を混入した。その結果、この低分子量のポリオレフィン樹脂は、低い発泡剤量でも所望の発泡倍率の発泡成形品を得ることを可能ならしめる作用を有すると同時に、発泡樹脂粒子より発泡剤を効率良く逸散させる作用を有することが見出されたことから、寸法安定性の改良に多大に寄与することが明らかとなった。この低分子量のポリオレフィン樹脂を前記スチレン系基材樹脂の総量に基づいて0.1乃至10重量部添加すると、3.5重量%以下の低い発泡剤量の発泡性スチレン系樹脂でも所望する発泡倍率の発泡成形品を得ることが可能となり、さらには、予備発泡後の予備発泡粒子から速やかに発泡剤が逸散するので、一般的な熟成時間内で発泡剤量が3.0重量%以下である発泡成形品が得られる。この低分子量のポリオレフィン樹脂としては、低分子量ポリプロピレン、ポリエチレンまたはこれらの混合物が可能であるが特に、重量平均分子量500乃至10000で、融点が100乃至130℃である低分子量ポリエチレンが好ましい。この低分子量のポリオレフィン樹脂の添加量は、スチレン系基材樹脂の合計量に基づいて0.1重量部乃至10重量部、例えば0.5重量部乃至10重量部、好ましくは0.3重量部乃至3重量部用いられる。0.1重量部以下の添加量では、上記低分子量のポリオレフィン樹脂混合の効果は所期通り得られず、また10重量部を越えて添加されると、成形品の融着が極端に低下することから好ましくない。従って本発明の好ましい態様は、低分子量のポリオレフィン樹脂、好ましくは、その重量平均分子量が500乃至10000であり、およびその融点が100乃至130℃である、低分子量ポリエチレン樹脂を、スチレン系基材樹脂の総量に基づいて0.1乃至10重量部含むことを特

徴とする上記誘電発泡成形品である。

【0013】本発明の寸法安定性を有する誘電発泡成形品における基材樹脂となるスチレン系樹脂には、スチレン系単量体の単独重合体に限らず、他の単量体との共重合体(スチレン系単量体を50重量%以上の割合で使用して作られる。)が含まれる。スチレン系単量体には、単独のスチレンの他に、 $\alpha$ -メチルスチレン、エチルスチレン、p-クロロスチレン等の置換スチレンが含まれる。また、共重合体の相手方の単量体には、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート等の(メタ)アクリレート、並びに、アクリロニトリル、ビニルトルエン、ビニルカルバゾール等のビニル系単量体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上のものを併用してもよい。従って、本発明に用いるスチレン系樹脂としては、ポリスチレンの他、ポリ $\alpha$ -メチルスチレン、ポリp-クロロスチレン等のポリ置換スチレンの他、スチレンと置換スチレン(例えば $\alpha$ -メチルスチレン等)との共重合体、あるいは、スチレンとビニル系単量体(例えばアクリロニトリル)との共重合体などが挙げられる。より好ましいスチレン系樹脂としては、ポリスチレン、ポリスチレン-ブタジエン共重合体、ポリスチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリスチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレンのグラフト共重合体などが挙げられ、また、スチレン-マレイミド誘導体との共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリルまたはメタクリル酸共重合体等のスチレン共重合体から選択することも可能である。さらに好ましいのは、 $\alpha$ -メチルスチレン-スチレン共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリルの三元共重合体である。ただし、 $\alpha$ -メチルスチレン、またはスチレンと $\alpha$ -メチルスチレンの合計の量は全樹脂100重量部中の50重量部以上でなければならない。また、スチレン系樹脂としては、通常、重量平均分子量150,000乃至500,000を有する、より好ましくは重量平均分子量200,000乃至300,000を有する高分子量のスチレン系樹脂が使用されるが、部分的に、より低分子量のスチレン系樹脂をブレンドすることも可能である。特に、上記低分子量のポリオレフィンの添加に加えて、スチレン系基材樹脂に低分子量スチレン樹脂を添加すると、低分子量のポリオレフィンの添加と相乗的に発泡倍率を向上する作用、発泡粒子から発泡剤を逸散させる作用があることが判った。また、低分子量スチレン樹脂の添加を上記低分子量のポリオレフィンの添加に置換えてもよい。低分子量スチレン樹脂を用いることで、3.5重量%以下の低い発泡剤量の発泡スチレン系樹脂粒子でも所望の発泡倍率の発泡成形品が得られるのであり、さらには予備発泡の後、予備発泡粒子から速やかに発泡剤が逸散する



ので、一般的な熟成時間内で発泡剤量が3.0重量%以下になるのである。この低分子量スチレン樹脂としては重量平均分子量500乃至100000、好ましくは5000乃至100000のものが使用される。この低分子量スチレン樹脂の添加量は基材樹脂であるスチレン系樹脂の総量に基づいて1乃至30重量部、好ましくは3乃至10重量部用いられる。1重量部以下では上記した添加の効果がほとんど見られず、また30重量部を越えて添加されると、発泡成形品の強度が極端に低下するので好ましくない。またスチレン系樹脂には上記ポリオレフィン樹脂の他、例えばポリフェニレンエーテル系樹脂等の他の樹脂が5.0重量%以下の量でブレンドされたものも含まれる。

【0014】また、上記のスチレン系樹脂には、懸濁重合により新規に合成されたスチレン系樹脂に限られず、スチレン系樹脂発泡体などの再利用（リサイクル）化によって再生されたスチレン系樹脂が適用される。再生されたスチレン系樹脂を発泡性スチレン系樹脂粒子の原料に用いることは、資源の再利用および環境保護の面からも好ましいことである。従って、近年では、再生されたスチレン系樹脂の利用が急速に進んでいる。再生されたスチレン系樹脂には、市場に流通し使用されたスチレン系樹脂およびスチレン系樹脂発泡体を回収し、続いて該発泡体にあつては熔融等によって減容し、次いで、回収されたスチレン系樹脂を裁断によって細かく粉砕し、そして、その粉砕物を押出し機内に投入し、押出し成形することにより、得られるところのペレット形態のスチレン系樹脂粒子（所謂、再生ペレット）が含まれる。また、発泡性スチレン系樹脂粒子の生産工場内において、その製造過程で生じるオフグレードの発泡性スチレン系樹脂粒子、即ち粒径が0.5mm未満もしくは粒径が2mmを越えスチレン系樹脂発泡体の一般的な用途に適さない要求品質外の発泡性スチレン系樹脂粒子を回収し、これを押出し成形することにより、得られるところの再生ペレットもまた、再生されたスチレン系樹脂として、本発明におけるスチレン系基材樹脂に利用することができる。

【0015】本発明の寸法安定性を有する誘電発泡成形品に使用するスチレン系基材樹脂中には必要に応じて、他の各種の添加剤、改質剤並びに助剤を適当な量で配合することができる。それらとしては例えば、発泡倍率を向上させる可塑剤（例えばDOP、DOA、DBP、ヤシ油、パーム油、ステアリン酸等）、無機系あるいは有機系の核形成剤（例えばタルク、ベントナイト、エチレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸亜鉛等）、またセル形成剤、着色剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤（例えば、ヘキサブROMシクロデカン、テトラブROMビスフェノールA、ペンタブROMモノクロルシクロヘキサン等）が挙げられる。これら薬剤は、従来発泡性スチレン系樹脂粒子において利用されているものより適宜選択し

て使用され、スチレン系基材樹脂の押出し成形の工程もしくは発泡剤の含浸の工程において添加される。

【0016】上記のスチレン系基材樹脂は、一般に水性媒体中でのスチレン系単量体等の懸濁重合により製造される。これらの懸濁重合はラジカル重合開始剤、分散剤および分散助剤などを含む水性懸濁系の中で進められる。ラジカル重合開始剤としては、一般的なラジカル重合に使用される重合開始剤、例えば、過酸化ベンゾイル、過安息香酸ブチル、t-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物、あるいはアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。また、使用される分散剤としては、例えば、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、ハイドロキシアパタイト等の難水溶性の無機塩、またはポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース等の有機高分子化合物が挙げられる。さらに、上記分散剤と組合せて使用される分散助剤としては、ドデシルフェニルオキサジスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル等のノニオン系界面活性剤があげられる。

【0017】発泡剤を既に含んでいるオフグレードの発泡性スチレン系樹脂粒子を原料として用いた場合を除いて、通常はスチレン系樹脂粒子に対する発泡剤の含浸処理が為される。従って、上述の懸濁重合されたスチレン系基材樹脂は押出し成形により粒子形態またはペレット形態にし、発泡剤をそれに含浸させることによって発泡性スチレン系樹脂粒子を製造する。

【0018】しかし、本発明では、上記スチレン系基材樹脂に誘電体セラミックスを均一に含有させなくてはならない。このためスチレン系基材樹脂の懸濁重合系に誘電体セラミックスを多量に添加することが考えられるが、これによって該重合系が著しく不安定になることから、誘電体セラミックスは押出機において混合することが望ましい。従って、その方法としては、

(A) スチレン系基材樹脂、及び所望により低分子量ポリオレフィン並びに高誘電体セラミックスを押出機で混練し、これらが均一に混合されたセラミックス入りスチレン系樹脂ペレットを得る。この基材樹脂ペレットを懸濁系に移し分散させた後、発泡剤を含浸して高誘電体セラミックスが均一に入った発泡性スチレン系樹脂粒子を得る方法；

(B) 発泡性スチレン系基材樹脂粒子と高誘電体セラミックスを押出機内で混練り押出して、高誘電体セラミックスが均一に入った発泡性スチレン系樹脂ペレットを得る方法；ここにおける発泡性スチレン系基材樹脂粒子を得る方法は、例えば1) 懸濁重合で得た（所望により低分子量ポリオレフィンを含有する）スチレン系基材樹脂粒子または押出機より得た（所望により低分子量ポリオ

レフィンを含む) スチレン系基材樹脂ペレットを、懸濁系において発泡剤を含浸する方法か、または2) 押出機内で、(所望により低分子量ポリオレフィンを含む) スチレン系基材樹脂とが混練りされた後に、押出機内に発泡剤を添加しスチレン系基材樹脂に含浸し、発泡性ペレットとして得る方法である；

(C) 押出機における、(所望により低分子量ポリオレフィンを含む) スチレン系基材樹脂と高誘電体セラミックスとの混練り後に、押出機内に発泡剤を添加しスチレン系基材樹脂に含浸して押出すことにより、高誘電体セラミックスが均一に入った発泡性スチレン系樹脂ペレットを得る方法；等がある。

【0019】而して、作られた高誘電体セラミックスが均一に入った発泡性スチレン系樹脂粒子又はペレットは、通常、ドライヤーなどを用いた乾燥処理を十分に行なった後、篩分け機で所定の粒子径のものに分別され、次いで、例えば滑剤、帯電防止剤などのブレンド剤を分別された発泡性スチレン系樹脂樹脂粒子又はペレットに混合され、その後、ドラム缶等の中に密封、梱包される。しかし、保管された前記発泡性スチレン系樹脂粒子又はペレットを必要により任意の見かけ比重にまで予備発泡し、次いで、常法に従い、予備発泡粒子を金型等の成型型内に充填し、そして蒸気を用いて加熱発泡することにより、予備発泡粒子を相互に融着させて、所望の形状(寸法)の寸法安定性を有する発泡成形品(発泡体)を作ることができる。

【0020】本発明に係るスチレン系基材樹脂よりなる発泡体に誘電体セラミックスが実質的に均一に分散されている誘電発泡成形品は、上記課題である、「長期に渡る寸法安定性に優れかつ比誘電率の温度依存性が小さい、比誘電率が1.0乃至2.0の範囲内において誘電正接が0.005以下である；嵩比重が0.3乃至0.04g/cm<sup>3</sup>と極めて軽量である誘電体材料」としての条件を全て満たす優れた発泡成形品である。従って、本発明の誘電発泡成形品は特に上記条件が要求されるところの球状型誘電体レンズ、例えばルーネベルクレンズの原理を利用したものを備えたレーダー電波反射器用のまたはアンテナ用の誘電体材料として使用できる。加えて、本発明はさらに下記実施例より類推されるように、嵩比重0.25g/cm<sup>3</sup>付近においても、比誘電率が2.0以上でかつ、誘電正接が0.005以下の誘電体材料を提供でき、この性質を利用して球状型誘電体レンズ以外のアンテナ、レーダー電波反射器等のための誘電体材料として、また2.0を越える比誘電率が要求される他の用途における誘電体材料として慣用のさまざまな用途に使用できる。なお、本明細書中に記載する比誘電率及び誘電正接の値は、板状試料を使用する空洞共振法によって測定することができる。即ち、空洞共振器に厚さdの試料を挿入し、軸長変化法で同調をとり、つぎに、被測定試料を除去し、再び軸長変化法により同調さ

せ、両者の軸長の差sを測定する。得られたs値とd値とを所定の計算式に当てはめることにより比誘電率及び誘電正接は算出される(鈴木桂二著、「マイクロ波測定」、高周波計測全書No.4、コロナ社刊、第3版、1961年、180頁〜205頁)。

【0021】

【実施例】本発明を以下の実施例でさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明を限定することを目的とするものではない。

【0022】まず、寸法変化率の経時における評価の基準を作成するため、スチレン系樹脂発泡成形品について以下の試験を行った

#### 試験例

フアドラー型攪拌機付きの内容量5Lのオートクレーブに、イオン交換水1800grを投入し、リン酸三石灰5.4gr、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.05grを加えて良く混合攪拌した。その系に、スチレンモノマー1800gr(100重量部)、重合開始剤として過酸化ベンゾイル5.4gr、t-ブチルパーオキシベンゾエート1.8gr、を添加し攪拌を行いながら、90℃まで昇温し、5時間保持して重合を進行させてポリスチレン粒子を生成した。重合の終了の後、発泡剤のn-ペンタンを下記の表-1に示される量でオートクレーブ内に圧入し、その系を120℃にまで昇温して6時間保持することで発泡剤をポリスチレン粒子に含浸せしめた。この処理の後、重合反応系を室温まで冷却し、生成した発泡性スチレン系樹脂粒子を容器より取り出し、粒子表面に付着しているリン酸三石灰を酸洗浄して取り除いた。この後、遠心分離ないし乾燥工程を経て粒子表面の付着水を除き、篩い分けにより、粒径0.7乃至1.0mmの粒子を分別して得た。この粒子を室温で5日間熟成させた後、101℃の水蒸気により嵩倍率10倍(嵩比重0.1)にまで予備発泡を行った。また、得られた予備発泡粒子は、室温にて24時間熟成した後、自動成形機の成型型内に投入し、圧力(ゲージ圧力)0.7Kg/cm<sup>2</sup>にて8秒間加熱した後、金型を水冷及び放冷して作られた30×30×5cmの発泡成形品を取りだし、寸法測定用の試料とした。

【0023】成形品中に含まれる発泡剤量は成形後、1日目の発泡成形品の一部を取り、その重量を測定し、次いでそれを150℃のオーブン中で1時間保持し、その後再びその重量を測定し、それぞれの重量値を下記【式-1】に導入することにより求めた。また、成形前の発泡性スチレン系樹脂粒子中に含まれる発泡剤量も同様に、予備発泡前の上記発泡性スチレン系樹脂粒子の一部を取って重量測定して得た値とそれを150℃のオーブン中で1時間保持し、その後再び重量を測定して得た値から【式-1】に従って求めた。

【数1】

$$\text{発泡剤量} = \frac{(\text{加熱前の重量} - 150^\circ\text{Cオープン中で1時間保持後の重量})}{\text{加熱前の重量}}$$

【式-1】

これらの結果を表-1に示した。

【表1】

(表-1)

番号	仕込み ペンタン 量 (g)	スチレンモノマー に対するペンタン の添加量(重量部)	樹脂粒子中の 発泡剤量 (重量%)	発泡成形品中 の発泡剤量 (重量%)
試験例-1	43	2.4	1.6	1.2
試験例-2	90	5.0	4.0	3.5

次に、発泡成形品の寸法安定性能を評価するために、発泡成形品中に含まれる発泡剤の量と、該成形品の経時的な寸法変化率の関係を調べた。発泡成形品の経時的な寸法変化率は下記に説明する通り、下記【式-2】ないし【式-4】に従って求めた。上記発泡成形品について、まず、成形後1日目の成形品の金型に対する寸法変化率を、下記【式-2】に基づいて算出し、この値を放置前の基準値とした。室温放置における発泡成形品の寸法変化

率は、下記【式-3】に従って、室温で所定日数放置した時点における金型に対する寸法変化率と上記基準値との差より求めた。また、50℃オープン中に放置したときの発泡成形品の寸法変化率は、下記【式-4】に従って、50℃オープン中で所定日数放置した時点における金型に対する寸法変化率と上記基準値との差より求めた。

【数2】

$$\text{発泡成形品の金型に対する寸法変化率} = \frac{(\text{成形後所定日数の経過時点における発泡成形品寸法} - \text{金型寸法})}{\text{金型寸法}}$$

【式-2】

【数3】

室温放置における寸法変化率

=

室温放置における発泡成形品の金型に対する寸法変化率

成形後1日目の発泡成形品の金型に対する寸法変化率

【式-3】

【数4】

50℃オープン中に放置したときの寸法変化率

=

成形後50℃オープン中に放置したときの発泡成形品の金型に対する寸法変化率

成形後1日目の発泡成形品の金型に対する寸法変化率

【式-4】

【0024】試験例-1と試験例-2についての試料の室温放置における発泡成形品の経時の寸法変化率、ならびに50℃オープン中に放置したときの発泡成形品の経時の寸法変化率はグラフにし、それぞれ図1および図2に示した。図1に示すグラフにおいては、発泡成形品中に含まれる発泡剤量が1.2重量%である試験例-1の試料では室温放置における約1年後の発泡成形品の寸法変化率は-0.2%以下であるが、発泡成形品中に含まれる発泡剤の量が3.5重量%である試験例-2の試料では、発泡成形品の寸法変化率は約-0.7%と非常に大きいことが分かる。図2に示すグラフにおいては、発泡成形品中に含まれる発泡剤量が1.2重量%である試験例-1の試料では、50℃のオープン中で放置したときの100日目の発泡成形品の寸法変化率は約-0.2%であるが、発泡成形品中に含まれる発泡剤の量が3.5

重量%である試験例-2の試料では、発泡成形品の寸法変化率は約-1%という著しい寸法収縮が見られた。また、図1に示すグラフ及び図2に示すグラフから、50℃オープン中で放置した場合の約1ヶ月間の発泡成形品の寸法変化率の値は、室温放置における約1年間の発泡成形品の寸法変化率に実質的に一致ないし相当することは明らかである。従って、発泡成形品の50℃オープン中における100日間放置は、発泡成形品の室温における約3年間の放置に相当すると推定され、このことから50℃オープン中における100日間放置したときの発泡成形品の寸法変化率の実測値をもって、室温での3年間放置した場合の発泡成形品の経時的寸法変化の程度を評価できる。

【0025】実施例-1

ポリスチレン樹脂100重量部、高誘電体として平均粒

径  $10\mu\text{m}$  以下のチタン酸バリウム 25 重量部 (20 重量%) を押出機内に投入し、これを加熱による熔融そしてスクリュューによる混練りに続いて、ストランドの形態にて押出し、その後そのストランドをロータリー式ペレタイザーにおいて切断し、ペレット化した。得られた誘電体を含有したポリスチレン樹脂ペレット 1500 gr を 5 L のオートクレーブ中に入れ、さらに、イオン交換水 2500 gr、分散剤としてリン酸三石灰 15 gr およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.15 gr をオートクレーブ内に投入し、続いて、この混合物を攪拌しながら、揮発性発泡剤の  $n$ -ペンタン 45 gr (樹脂ペレットに対して 3 重量%) を圧入した。次いで、オートクレーブ内の水性懸濁系を  $130^\circ\text{C}$  に昇温し、その状態を 8 時間保持することにより、 $n$ -ペンタンを樹脂ペレットに含浸せしめた。この処理の後、水性懸濁系を室温まで冷却し、生成した複合誘電発泡樹脂粒子を、水洗後遠心分離機により脱水し、ドライヤーで乾燥後  $20^\circ\text{C}$  室温で 5 日間熟成した。この様にして得られた複合誘電発泡樹脂粒子は、水蒸気により予備発泡を行い、表-2 に示す嵩比重にした。予備発泡粒子を熟成した後、自動成形機の成形型内に投入して成形し、 $30\times 30\times 5\text{ cm}$  の発泡成形品を得た。この発泡成形品の一部を  $50\times 50\times 1.0\text{ mm}$  に切り出し、前記板状試料を使用する空洞共振法により  $12\text{ GHz}$  での比誘電率、誘電正接 ( $\tan\delta$ ) を測定した。この結果を表-2 に示した。本実施例における発泡樹脂粒子中の発泡剤量は、予備発泡前の発泡樹脂粒子中の発泡剤量をガスクロマトグラフィーを用いて定法に従って求めた。また、成形品中に含まれる発泡剤の量は、成形後、1 日目の成形体の一部を取り、同様に求めた。これらの結果を表-2 に示した。また、上記成形品について、[式-2] 乃至 [式-4] に従って、成形後 1 日目の金型に対する寸法変化率、 $50^\circ\text{C}$  オープン放置後 100 日目の寸法変化率を調べた。

#### 【0026】実施例-2

実施例-1 において発泡剤の  $n$ -ペンタンの量を 60 g

r (樹脂ペレットに対して 4 重量%) にした以外は実施例-1 と同様に行った。

#### 実施例-3

実施例-1 において、押出し時に重量平均分子量 1000、融点が  $111^\circ\text{C}$  のポリエチレンワックスを 1 重量部添加した以外は、実施例-1 と同様に行った。

#### 実施例-4

実施例-2 において、押出し時に重量平均分子量 3000、融点が  $128^\circ\text{C}$  のポリエチレンワックスを 2 重量部添加した以外は、実施例-1 と同様に行った。

#### 実施例-5

既に発泡剤として  $n$ -ペンタンが 5 重量% 入っているスチレン樹脂粒子 100 重量部と、チタン酸バリウム 67 部 (40 重量%) を押出機内に投入し、これを加熱による熔融、そしてスクリュューによる混練りに続いて、ストランドの形態にて押出し、その後そのストランドをロータリー式ペレタイザーにおいて切断して、発泡剤が入った複合誘電発泡樹脂ペレットを得た。このペレットを実施例-1 と同様に予備発泡ないし成形を行い評価した。

#### 【0027】比較例-1

実施例-1 において、高誘電体としてチタン酸バリウムを添加せず、また揮発性発泡剤の  $n$ -ペンタンの量を 75 gr (樹脂ペレットに対して 5 重量%) にした以外は実施例-1 と同様に行った。

#### 比較例-2

実施例-1 において、揮発性発泡剤の  $n$ -ペンタンの量を 75 gr (樹脂ペレット 5 重量%) にした以外は実施例-1 と同様に行った。

#### 比較例-3

実施例-5 において、既に発泡剤として  $n$ -ペンタンが 7 重量% 入っているスチレン樹脂粒子を用いた以外は、実施例-5 と同様に行った。

#### 【0028】結果を表-2 にまとめる。

#### 【表2】

(表-2)

ロット	嵩比重 ( $\text{g/cm}^3$ )	樹脂粒子 中の発泡 剤量 (重量%)	成形品中 の発泡剤 量 (重量%)	比誘 電率	誘電正接	成形後 1日目の 金型に対 する寸法 変化率 (%)	50℃オー ブン放置後 100日目 における寸法 変化率 (%)
実施例-1	0.06	2.2	1.7	1.25	0.0011	- 0.52	- 0.23
	0.19		1.8	1.83	0.0013	- 0.53	- 0.26
	0.23		1.8	1.97	0.0015	- 0.51	- 0.25
実施例-2	0.06	3.2	2.7	1.24	0.0012	- 0.41	- 0.38
	0.15		2.8	1.61	0.0012	- 0.44	- 0.35
	0.22		2.8	1.95	0.0014	- 0.42	- 0.36
実施例-3	0.05	2.2	1.3	1.22	0.0011	- 0.54	- 0.17
	0.15		1.3	1.63	0.0012	- 0.54	- 0.18
	0.23		1.3	1.98	0.0014	- 0.54	- 0.17
実施例-4	0.05	3.1	2.0	1.21	0.0011	- 0.45	- 0.28
	0.16		2.0	1.67	0.0013	- 0.44	- 0.28
	0.22		2.0	1.96	0.0014	- 0.44	- 0.29
実施例-5	0.05	2.8	2.2	1.29	0.0024	- 0.44	- 0.30
	0.13		2.2	1.75	0.0026	- 0.44	- 0.29
	0.16		2.3	1.96	0.0027	- 0.44	- 0.30
比較例-1	0.05	4.3	3.9	1.10	0.0001	- 0.15	- 1.21
	0.16		3.9	1.21	0.0001	- 0.15	- 1.25
	0.27		4.0	1.33	0.0001	- 0.16	- 1.22
	0.42		4.0	1.51	0.0002	- 0.17	- 1.24
比較例-2	0.05	4.2	3.6	1.22	0.0011	- 0.25	- 1.11
	0.18		3.7	1.73	0.0013	- 0.24	- 1.13
	0.22		3.7	1.94	0.0014	- 0.27	- 1.10
比較例-3	0.05	4.0	3.5	1.32	0.0023	- 0.28	- 1.01
	0.14		3.5	1.85	0.0026	- 0.27	- 1.00
	0.17		3.5	2.00	0.0028	- 0.29	- 1.03

成形後1日目の発泡成形品の金型に対する寸法変化率は仮に大きくても、その変化率を予め金型設計の段階で考慮して行えば良いことから、特に問題にはならない。これに対し、経時の寸法変化率は、できるだけ少ない値であることが望ましい。

1) 実施例-1は、成形品中の発泡剤量が、1.7重量%乃至1.8重量%であるが、成形後1日目に測定した寸法変化率はやや大きい、50℃オーブン中放置後100日目の寸法変化率は、いずれも-0.3%以下と少なかった。また、比誘電率は嵩比重0.23g/cm<sup>3</sup>において、ほぼ2.0の値を得ることができ、誘電正接も小さい値であった。

2) 実施例-2は、成形品中の発泡剤量が2.7重量%乃至2.8重量%であるが、成形後1日目に測定した寸法変化率はやや大きい、50℃オーブン中放置後100日目の寸法変化率は、いずれも-0.4%以下と少なかった。また、比誘電率は嵩比重0.22g/cm<sup>3</sup>において、ほぼ2.0の値を得ることができ、誘電正接も小さい値であった。

3) 実施例-3は、押出時に低分子量ポリエチレンワックスを添加した系であるが、発泡樹脂粒子の発泡剤量が実施例-1と同じ2.2重量%であるのに対して、成形品中の発泡剤量は1.3重量%と少なくなっていた。これは低分子量ポリエチレンワックスの添加により、予備発泡ないし成形の間において、効率良く発泡剤が逸散し

ていることが分かる。成形後1日目に測定した寸法変化率はやや大きい、50℃オーブン中放置後100日目の寸法変化率は、いずれも-0.2%以下と少なかった。また、比誘電率は嵩比重0.23g/cm<sup>3</sup>において、ほぼ2.0の値を得ることができ、誘電正接も小さい値であった。

4) 実施例-4は、押出時に低分子量ポリエチレンワックスを添加した系であるが、発泡樹脂粒子中の発泡剤量が実施例-2とほぼ同じ3.1重量%であるのに対して、成形品中の発泡剤量は2.0重量%と少なくなっていた。これは低分子量ポリエチレンワックスの添加により、予備発泡ないし成形の間において効率良く発泡剤が逸散していることが分かる。成形後1日目に測定した寸法変化率はやや大きい、50℃オーブン中放置後100日目の寸法変化率は、いずれも-0.3%以下と少なかった。また、比誘電率は嵩比重0.22g/cm<sup>3</sup>において、ほぼ2.0の値を得ることができ、誘電正接も小さい値であった。

5) 実施例-5は、高誘電体の量を増加した例であるが、比誘電率は嵩比重0.16g/cm<sup>3</sup>において、ほぼ2.0の値を得ることができ、誘電正接も小さい値であった。成形品中の発泡剤量は2.2重量%乃至2.3重量%であるが、成形後1日目に測定した寸法変化率はやや大きい、50℃オーブン中放置後100日目の寸法変化率は、いずれも-0.3%以下と少なかった。

6) 比較例-1は、高誘電材料を添加せず、発泡剤を多く含浸した例であるが、成形品中の発泡剤量が3.9重量%乃至4.0重量%であるが、成形後1日目に測定した寸法変化率は少ないものの、50℃オープン中放置後100日目の寸法変化率は、いずれも-1.2%を越えた大きい値であった。また、比誘電率は嵩比重0.42 g/cm<sup>3</sup>においても、1.51と小さい値であり、1.6以上の値を低密度で得ることはできなかった。

7) 比較例-2は、実施例-1に対して発泡剤を多く含浸した例であるが、比誘電率は嵩比重0.22 g/cm<sup>3</sup>において、ほぼ2.0の値を得ることができたものの、成形品中の発泡剤量が3.6重量%乃至3.7重量%と高いため、成形後1日目に測定した寸法変化率は少ないものの、50℃オープン中放置後100日目の寸法変化率は、いずれも-1.1%を越えた大きい値であった。

8) 比較例-3は、実施例-5に対して発泡剤を多く含浸した発泡スチレン樹脂から押出した例であるが、比誘電率は嵩比重0.17 g/cm<sup>3</sup>において、ほぼ2.0の値を得ることができたものの、成形品中の発泡剤量が3.5重量%と高いため、成形後1日目測定した寸法変化率は少ないものの、50℃オープン中放置後100日目の寸法変化率は、いずれも-1.0%を越えた大きい値であった。

【0029】

【発明の効果】以上に述べたように本発明により、誘電発泡成形品についてきわめて高い経時寸法安定性が達成

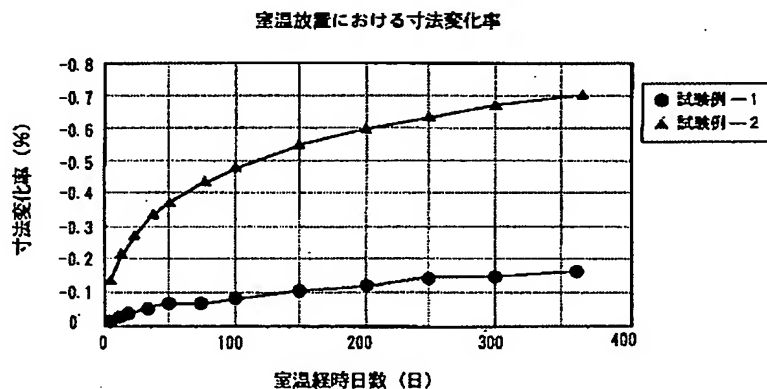
され、従って長期に渡って温度変化に対する比誘電率の変化量が小さく、また比誘電率が1.0乃至2.0の範囲内において誘電正接が0.005以下であり、嵩比重0.3乃至0.4 g/cm<sup>3</sup>の軽量で大変優れた誘電発泡成形品を提供することができる。本発明の誘電発泡成形品は室温で3年間放置した場合において、寸法変化率-0.5%乃至0%のきわめて高い寸法安定性を有する成形品である。従って、この誘電発泡体は特に、ルーネベルクレンズの原理を利用した球状型誘電体レンズのような屋外で使用する誘電体材料に適する。また、本発明はさらに、高く長期に渡って安定した寸法安定性を有しつつ、嵩比重0.25 g/cm<sup>3</sup>付近においても、比誘電率が2.0以上でかつ、誘電正接が0.005以下の誘電体材料を提供することができ、この性質を利用して球状型誘電体レンズ以外のアンテナ、レーダー電波反射器等のための誘電体材料として、また2.0を越える高い比誘電率が要求される用途における誘電体材料として慣用のさまざまな用途に使用できる。

【図面の簡単な説明】

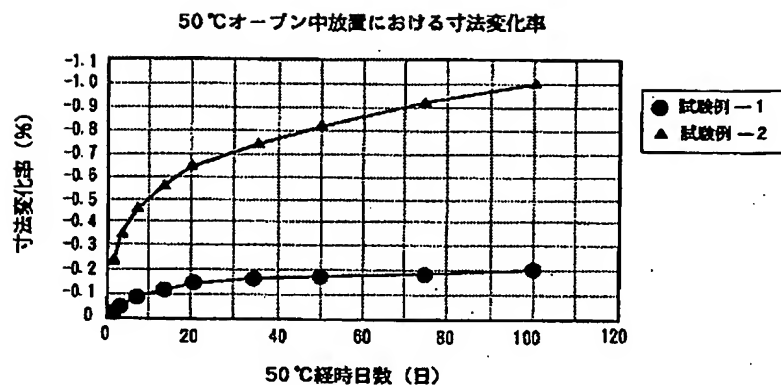
【図1】図1は1年間室温放置したときの、試験例-1と試験例-2の発泡成形品について、室温経時日数と各々の寸法変化率との関係を示すグラフである。

【図2】図2は50℃のオープン中に100日間放置したときの、試験例-1と試験例-2の発泡成形品について50℃経時日数と各々の寸法変化率との関係を示すグラフである。

【図1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 B 3/44

識別記号

F I

H 0 1 B 3/44

テームコード (参考)

P

Fターム (参考) 4F074 AA16 AA17 AA24 AA32 AC22  
 AC23 BA36 BA37 BA39 BA40  
 BA44 BA53 CA21 CA23 CA31  
 CA34 CA38 CA49 DA02 DA22  
 DA47 DA59  
 4J002 BB022 BB122 BC021 DE186  
 FD320  
 5G303 AA04 AA10 AB06 AB07 AB20  
 BA11 CA01 CA09 CB03 CB06  
 CB17 CB25 CB32 CB35  
 5G305 AA09 AA20 AB09 AB10 AB27  
 BA14 CA02 CB28 CC11 CD04

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**